

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平7-258394

(43)【公開日】

平成7年(1995)10月9日

Public Availability

(43)【公開日】

平成7年(1995)10月9日

Technical

(54)【発明の名称】

ボトル用ポリエチレンナフタレート

(51)【国際特許分類第6版】

C08G 63/189 NMZ

NMY

B29C 49/00 7619-4F

B29D 22/00 2126-4F

// B29K 67:00

【請求項の数】

3

【出願形態】

OL

【全頁数】

5

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平6-50250

(22)【出願日】

平成6年(1994)3月22日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 7- 258394

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) October 9*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) October 9*

(54) [Title of Invention]

POLYETHYLENE NAPHTHALATE FOR BOTTLE

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08G63/189NMZ

NMY

B29C49/007619-4F

B29D22/002126-4F

//B29K67:00

[Number of Claims]

3

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

5

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6- 50250

(22) [Application Date]

1994 (1994) March 22*

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000003001

【氏名又は名称】

帝人株式会社

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000003001

[Name]

TEIJIN LTD. (DB 69-054-0885)

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Minamihommachi
1-6-7

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

長野 博紀

【住所又は居所】

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社
松山事業所内

(72) [Inventor]

[Name]

Nagano Hironori

[Address]

Ehime Prefecture Matsuyama City Kita Yoshida-machi
77address Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) Matsuyama Works *

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

前田 純博

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Maeda Sumihiro

Abstract

(57)【要約】

【目的】

熱安定性が良く、色相や透明性に優れたボトル
用途のポリエチレンナフタレート樹脂の開発。

(57) [Abstract]

[Objective]

Development of polyethylene naphthalate resin of bottle
application to which thermal stability is good, is superior in
hue and transparency .

【構成】

ポリエチレンナフタレートであって、触媒として M
n、P、及び Sb の化合物が下記式を満足する量
比で含まれていて、特定のポリマー溶液におけ
る透明性が高いもの。

0.7 モル ≤ Mn ≤ 1.7 モル

0.5 ≤ Mn/P ≤ 1.2

1.0 モル ≤ Sb ≤ 3.0 モル

[Constitution]

With polyethylene naphthalate , being included with
proportion to which compound of Mn , P, and Sb satisfies
below-mentioned formula as the catalyst , those where
transparency in specific polymer solution is high.

0.7 mole * Mn * 1.7mole

0.5 ≤ Mn /P * 1.2

1.0 mole * Sb * 3.0mole

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルであって、触媒としてマンガン化合物、リン化合物及びアンチモン化合物が下記(1)~(3)の数式で表わされる量を含み、該ポリマーをヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルムとの 2/3 混合溶媒に 10mg/ml で溶解させたときの 400nm 波長光の透過度(T_{400})が 95%/cm 以上であり、しかも該透過度(T_{400})と 420nm 波長光の透過度(T_{420})との差(ΔT)が 3%/cm 以下であるボトル用ポリエチレンナフタレート。

0.

7モル \leq Mn \leq 1. 7モル		...(1)
7 mole *Mn *1.7mole		...(1)
0. 5 \leq Mn/P \leq 1. 2		...(2)
0.5 \leq Mn /P*1.2		...(2)
1. 0モル \leq Sb \leq 3. 0	モル	...(3)
1.0 mole *Sb *3.0	mole	...(3)

モル数を示す。

)

【請求項 2】

アンチモン化合物が酢酸アンチモンである請求項 1 記載のポリエチレンナフタレート。

【請求項 3】

ボトルに成形した際の胴部ヘーズ(厚さ 0.2mm のとき)が 1.5%以下である請求項 1 に記載のポリエチレンナフタレート。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はポリエチレンナフタレートに関し、更に詳しくは、熱安定性が良好であり、色相、透明性

[Claim (s)]

[Claim 1]

With polyester which designates naphthalenedicarboxylic acid as main acid component ,designates ethyleneglycol as main glycol component , manganese compound , phosphorus compound and antimony compound description below (1) - including quantity which is displayed with mathematical formula of (3) as catalyst , When said polymer melting in 2/3 mixed solvent of hexafluoroisopropanol /chloroform with 10 mg/ml , the permeability (T_{400}) of 400 nm wavelength light being 95% /cm or greater , furthermore said permeability (T_{400}) with permeability of 420 nm wavelength light (T_{420}) with polyethylene naphthalate . for bottle where the difference (ΔT) is 3% /cm or less

0.

number of moles is shown.

)

[Claim 2]

polyethylene naphthalate . which is stated in Claim 1 where antimony compound is antimony acetate

[Claim 3]

Case where it formed in bottle polyethylene naphthalate . which is stated in the Claim 1 where shank part haze (Time of thickness 0.2mm) is 1.5% or less

[Description of the Invention]

【0001】

[Field of Industrial Application]

this invention regards polyethylene naphthalate , furthermore details, thermal stability beingsatisfactory, are superior in

及びガスバリアー性に優れ、ボトルの成形に有用なポリエチレンナフタレート組成物に関する。

【0002】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】

PEN は、ポリエチレンテレフタレート(以下 PET と略記する)に比べて、耐熱性、ガスバリアー性、機械的強度等の基本物性が優れていることから、ボトル容器、シート材を中心とした包装材料として有用である事が予測されており、PEN と PET のブレンドや PEN のみを単独で使用したりする数多くの包装材料の提案が行われている。

【0003】

ボトルを中心とした包装材料においては一般に色相と透明性の良好なものが強く望まれている。

PEN は、基本的に PET と同様な触媒系で反応出来るものの、チタン化合物を触媒として用いた場合には重合中の着色が激しく、色相が悪くなることから、チタン化合物以外の触媒を用いるべきである。

ところが、以外にも PEN は PET に比べボトル成形時の白化が大きく透明性の面で問題があった。

その後、この透明性を阻害する原因について調べた結果、主に触媒として用いたもの及びポリマー成分と化合物を成形したものが析出物となり、それがポリマー内部及び又は表面層に存在する事で光学的散乱をまねき、透明性が損われたものと推定された。

一方、この触媒等による析出物の生成を低減せしめる手段として、特定の触媒種、量、比率を限定する事が提案されており、この触媒系についての PEN の透明性は、確かに向上効果が認められるものの、色相及び熱安定性の面で充分満足のゆくものではなく、またボトル用途に関する効果については記載がされていない。

【0004】

本発明者は、上記実情にかんがみ、鋭意検討した結果、特定の触媒の種、量及び比率を選択し、得られたポリマー溶液の光学特性がある特性値を満たした際に、ボトル成形時の熱安定性も良好であって、成形品として透明性、色相に優れたポリエチレンナフタレートが得られることを見出し、本発明に到った。

hue, transparency, and gas barrier property regard the useful polyethylene naphthalate composition in formation of bottle.

【0002】

[Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention]

As for PEN, it is estimated, that it is useful from fact that basic property of heat resistance, gas barrier property, mechanical strength etc is superior in comparison with polyethylene terephthalate (Below PET you briefly describe), as packaging material which designates bottle container, sheet as center uses only blend and PEN of PEN and PET proposition of packaging material is done many with alone.

【0003】

Satisfactory things such as hue and transparency is strongly desired generally regarding packaging material which designates bottle as center.

As for PEN, although it can react with catalyst system which is similar to PET in basic, when titanium compound it uses as the catalyst, coloration which is in midst of polymerizing is extreme, from fact that hue becomes bad, it is good to use catalyst other than titanium compound.

However, in addition to as for PEN whitening at time of the bottle molding to be large had problem in aspect of transparency in comparison with PET.

After that, result which was inspected concerning cause which this transparency inhibition is done, mainly thing and polymer component and the compound which it uses as catalyst those which formed become precipitate, it caused optical scattering by fact that that exists in polymer interior and/or surface layer, those where transparency is impaired it was presumed.

On one hand, specific catalyst type, quantity, it is proposed as means which decreases formation of precipitate with such as this catalyst, that the ratio is limited, transparency of PEN concerning this catalyst system, although certainly it can recognize improved effect; satisfactory is not something which it is satisfied in aspect of hue or the thermal stability, In addition statement is not done concerning effect regarding the bottle application.

【0004】

You considered this inventor, to above-mentioned actual condition, result of diligent investigation, selected kind and quantity and ratio of specific catalyst, occasion where property value which has optical property of polymer solution which is acquired is filled up, also thermal stability at time of bottle molding being satisfactory, you discovered fact that polyethylene naphthalate which is superior in transparency, hue as molded article is acquired, reached to this invention.

[0005]

【課題を解決するための手段】

本発明は、ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルであって、触媒としてマンガ化合物、リン化合物及びアンチモン化合物が下記(1)~(3)の数式で表わされる量を含み、該ポリマーをヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルムとの2/3混合溶媒に10mg/mlで溶解させたときの400nm波長光の透過度(T_{400})が95%/cm以上であり、しかも該透過度(T_{400})と420nm波長光の透過度(T_{420})との差(ΔT)が3%/cm以下であるボトル用ポリエチレンナフタレートである。

[0005]

[Means to Solve the Problems]

With polyester where this invention designates naphthalenedicarboxylic acid as main acid component, designates ethyleneglycol as main glycol component, manganese compound, phosphorus compound and antimony compound description below (1) - including quantity which is displayed with mathematical formula of (3) as catalyst, When said polymer melting in 2/3 mixed solvent of hexafluoroisopropanol /chloroform with 10 mg/ml, the permeability (T_{400}) of 400 nm wavelength light being 95% /cm or greater, furthermore said permeability (T_{400}) with permeability of 420 nm wavelength light (T_{420}) with it is a polyethylene naphthalate for bottle where the difference (ΔT) is 3% /cm or less.

0.7モル \leq Mn \leq 1.7モル	...(1)
0.7 mole *Mn *1.7mole	... (1)
0.5 \leq Mn/P \leq 1.2	...(2)
0.5 \leq Mn /P*1.2	... (2)
1.0モル \leq Sb \leq 3.0モル	...(3)
1.0 mole *Sb *3.0mole	... (3)

モル数を示す。

number of moles is shown.

)

)

以下に本発明について説明する。

You explain below concerning this invention.

[0006]

[0006]

ここに「主たる」とは、70 モル%を超え、好ましくは80 モル%を超えることを言う。

"Main " With, it exceeds 70 mole % here, it means that it exceeds preferably 80mole %.

従って30 モル%未満の他の成分が共重合又は混合体として含有されてもよい。

Therefore other component under 30 mole % it is possible to be contained as copolymerization or mixture.

[0007]

[0007]

本発明において、「ナフタレンジカルボン酸」とは、例えば2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体を主たる対象とするが、その一部(30モル%未満)を、他のジカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸;またテレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-

Regarding to this invention, "naphthalenedicarboxylic acid " with, it designates for example 2, 6*naphthalenedicarboxylic acid ; 2, 7*naphthalenedicarboxylic acid and its ester-forming derivative as main object, but it is possible to replace part (Under 30 mole %), with the other dicarboxylic acid, for example oxalic acid, malonic acid, succinic acid, adipic acid, sebacic acid, dodecane dicarboxylic acid or other aliphatic dicarboxylic acid; and terephthalic acid, isophthalic acid, 4, 4**biphenyl dicarboxylic acid, diphenoxy ethane *4, 4**dicarboxylic acid, diphenylsulfone *4, 4**dicarboxylic

—ジカルボン酸、ジフェニルエーテル—4,4'—ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸;ヘキサヒドロテレフタル酸、デカリンジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸;グリコール酸、p—オキシ安息香酸などのオキシ酸などで置き換えてもよい。

また酸成分のエステル形成性誘導体としては、低級アルキルエステル、フェニルエステル、酸無水物などを挙げることができる。

[0008]

さらに「グリコール成分」とは、エチレングリコールを主たる対象とするが、その一部(30モル%未満)を他のグリコール、例えばテトラメチレングリコール、プロピレングリコール、1,3—ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオール;シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメチロールなどの脂環族ジオール;ビスフェノール A、ビスフェノール S、ビスヒドロキシエトキシビスフェノール A、テトラプロモビスフェノール A など、芳香族ジオールなどで置き換えてもよい。

また、通常のポリエステル如く、リン等の熱安定剤、ヒンダードフェノール等の抗酸化剤、ベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾフェノン、シアノアクリレート等の紫外線吸収剤、酸化チタン、カーボンブラック、テラゾールブルー等の顔料、染料、タルク等の核剤、高級脂肪酸塩等の結晶化促進剤、離型剤等々が添加されていても何らさしつかえない。

[0009]

さらに本発明における実質的に線状である範囲の量、例えば全酸成分に対し2モル%以下の量で、3官能以上のポリカルボン酸またはポリヒドロキシ化合物、例えばトリメリット酸、ペンタエリスリトール等を共重合したのもも包含される。

[0010]

本発明におけるポリエチレナフタレートは、従来からのポリエステルの製造方法によって製造することができるが、エステル交換法、すなわちナフタレンジカルボン酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとを反応させて製造するのが好ましく、この反応においてナフタレンジカルボン酸の低級アルキルエステルの一部(例えば20モル%以下)を他の酸成分で置換してもよく、またグリコールの一部(例えば20モル%以下)を他のグリコール成分で置換してもよい。

[0011]

acid, diphenylether *4, 4**dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid; hexahydroterephthalic acid, decalin dicarboxylic acid, [tererarinjkarubon] acid or other cycloaliphatic dicarboxylic acid; glycolic acid, p-hydroxybenzoic acid or other oxyacid etc.

In addition lower alkyl ester, phenyl ester, acid anhydride etc can be listed as ester-forming derivative of acid component.

[0008]

Furthermore "glycol component" with, ethyleneglycol is designated as main object, but other glycol, for example tetramethylene glycol, propylene glycol, 1,3-butanediol, neopentyl glycol or other aliphatic [shiooru]; it is possible to replace part (Under 30 mole %), with aromatic diol etc such as cyclohexane dimethanol, [torishikurodekanjimejirooru] or other cycloaliphatic diol; bisphenol A, bisphenol S, bis hydroxyethoxy bisphenol A, tetrabromobisphenol A.

In addition, as though it is a conventional polyester, phosphorus or other heat stabilizer, hindered phenol or other antioxidant, benzotriazole, hydroxy benzophenone, cyanoacrylate or other ultraviolet absorber, titanium dioxide, carbon black, Terasol blue or other pigment, dye, talc or other nucleating agent, higher aliphatic acid salt or other crystallization promotor, mold release etc. being added, there is not a what inconvenience.

[0009]

Furthermore in this invention, at quantity of 2 mole % or less, also those which copolymerize polycarboxylic acid or polyhydroxy compound, for example trimellitic acid, pentaerythritol etc of trifunctional or greater are included the quantity of range which is a linear state substantially, vis-a-vis the for example total acid component.

[0010]

It can produce polyethylene naphthalate in this invention, from with manufacturing method of the until recently polyester, but lower alkyl ester of transesterification method, namely naphthalenedicarboxylic acid and reacting, producing ethyleneglycol to be desirable, be possible to substitute part (for example 20mole % or less) of lower alkyl ester of naphthalenedicarboxylic acid with other acid component at time of this reacting, in addition part (for example 20mole % or less) of glycol with other glycol component optionally substitutable.

[0011]

ナフタレンジカルボン酸の低級アルキルエステルとしては、例えば、ジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル等を挙げることができ、特にジメチルエステルが好ましい。

[0012]

本発明におけるポリエチレナフタレート製造においては、ナフタレンジカルボン酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとの反応で、まず酸成分 10^6 g に対して、マンガン元素量が合計 0.7~1.7 モルとなる反応系に可溶なマンガン化合物を添加し、エステル交換反応を行う。

(以下、モルとは酸成分 10^6 g 当たりのモル数を示す。)

さらにこの量は、1.0~1.5 モルであることが好ましい。

エステル交換触媒として酸成分に対するマンガン化合物の添加量が上記の 1.7 モルを超えると、触媒残渣による析出粒子の影響でボトルに成形した場合に表面平坦性が悪化し、その結果ボトルの透明性が不良となり、好ましくない。

他方、該添加量が 0.7 モル未満では、エステル交換反応が不充分となるばかりか、その後の重合反応も遅く好ましくない。

[0013]

次いで、エステル交換反応が実質的に完結した時に、エステル交換反応触媒の一部を失活させるためにリン化合物を添加するが、リン化合物に対するエステル交換反応触媒、すなわちマンガン化合物の添加量のモル比 $[Mn/P]$ は 0.5~1.2 が好ましい。

特に好ましくは 0.6~1.1 の範囲である。

このモル比が 0.5 に満たない場合にはリン触媒残渣による析出粒子の影響でフィルムに成形した場合に表面平坦性が悪化し、他方該モル比が 1.2 を超える場合には、リン化合物により失活されないマンガン化合物の活性により、ポリエチレナフタレートの熱安定性が悪化し、ボトルに成形した場合に色相が不良となり、好ましくない。

[0014]

本発明に用いるマンガン化合物は、特に限定されないが、酸化物、塩化物、炭酸塩、カルボン酸塩等が好ましく、特に酢酸塩、即ち酢酸マンガが好ましい。

As lower alkyl ester of naphthalenedicarboxylic acid, it can list for example dimethyl ester, diethyl ester, dipropyl ester etc, especially dimethyl ester is desirable.

[0012]

With reaction with lower alkyl ester and ethyleneglycol of naphthalenedicarboxylic acid, soluble manganese compound is added to reaction system where element quantity of manganese becomes the total 0.7~1.7 mole first vis-a-vis acid component $10^{⁶}$ g, at time of producing polyethylene naphthalate in this invention, transesterification is done.

(Below, mole number of moles per acid component $10^{⁶}$ g is shown.).

Furthermore as for this quantity, it is desirable to be 1.0 - 1.5 mole .

When addition quantity of manganese compound for acid component as ester exchange catalyst exceeds the above-mentioned 1.7 mole, when with catalyst residue with influence of the precipitated particle it formed in bottle, surface flatness deteriorates, transparency of the result bottle becomes deficiency, is not desirable.

other, said addition quantity under 0.7 mole, transesterification not only becoming unsatisfactory, after that polymerization reaction slowly is not desirable.

[0013]

Next, when transesterification completes substantially, phosphorus compound is added in order inactivation to do portion of transesterification catalyst, but mole ratio $[Mn/P]$ of the addition quantity of transesterification catalyst, namely manganese compound for phosphorus compound 0.5 - 1.2 is desirable.

It is a range of particularly preferably 0.6~1.1.

When this mole ratio is not full in 0.5, when with phosphorus catalyst residue with influence of precipitated particle it formed in film, surface flatness deteriorates, when the other said mole ratio exceeds 1.2, thermal stability of polyethylene naphthalate deteriorates is not done with phosphorus compound with activity of manganese compound which inactivation, when it formed in bottle, hue becomes deficiency, is not desirable.

[0014]

manganese compound which is used for this invention is not limited especially. oxide, chloride, carbonate, carbonate etc is desirable, especially acetate, namely manganese acetate is desirable.

[0015]

その後、反応生成物を重縮合反応させてポリマーとするが、前記反応生成物に重縮合反応の主たる触媒としてアンチモン化合物を添加する。

なお、アンチモン化合物は、エステル交換反応開始前に添加してもよい。

ここで、該アンチモン化合物の量はアンチモン元素量として 1.0~3.0 モルの範囲であることが必要である。

この添加量が 3.0 モルを超えると、長時間のボトルの成形を行った場合、アンチモン化合物に起因する析出物がボトルの欠点となり好ましくない。

他方、該添加量が 1.0 モル未満となると、重縮合反応性に劣り、生産性不良となり、実質的に好ましくない。

[0016]

本発明に用いるアンチモン化合物は、酸化物、塩化物、炭酸塩、カルボン酸塩等が好ましく、特に酢酸塩、即ち酢酸アンチモンを用いたとき、他の化合物に比べポリマーの析出粒子が少なく、ボトルの透明性が向上する。

[0017]

また、リン化合物としてはトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリー-n-ブチルホスフェート、リン酸等が挙げられる。

好ましくはトリメチルホスフェートであるが、特に限定されるものではない。

[0018]

本発明においてポリエチレンナフタレートは、該ポリマーをヘキサフルオロイソプロパノールとクロロホルムとの 2:3 混合溶媒に 10mg/ml で溶解させたときの 400nm 波長光の透過度(T_{400})が 95%/cm 以上であることが必要であり、好ましくは 97%/cm 以上である。

さらに、この透過度(T_{400})と 420nm 波長光の透過度(T_{420})との差(ΔT)が 3%/cm 以下であることが必要である。

[0019]

本発明における T_{400} および ΔT は、ポリエチレンナフタレートポリマー中の析出粒子、触媒残渣、異物などの外乱、さらには重合時の熱劣化などに大きく影響される。

[0015]

After that, condensation polymerization doing reaction product, it makes polymer, but the antimony compound is added to aforementioned reaction product as main catalyst of the condensation polymerization.

Furthermore, antimony compound may add before transesterification starting.

Here, as for quantity of said antimony compound, it is necessary to be a range of 1.0 - 3.0 mole as antimony element quantity.

When this addition quantity exceeds 3.0 mole, when it formed bottle of the lengthy, precipitate which originates in antimony compound becomes deficiency of bottle and is not desirable.

When other, said addition quantity is under 1.0 mole, being inferior to condensation polymerizability, it becomes productivity deficiency, is not desirable substantially.

[0016]

As for antimony compound which is used for this invention, oxide, chloride, carbonate, carbonate etc is desirable, when using especially acetate, namely antimony acetate, precipitated particle of polymer is less in comparison with other compound, transparency of bottle improves.

[0017]

In addition, you can list trimethyl phosphate, triethyl phosphate, tri-n-butyl phosphate, phosphoric acid etc as phosphorus compound.

It is a preferably trimethyl phosphate, but it is not something which especially is limited.

[0018]

Regarding to this invention, polyethylene naphthalate, when said polymer melting 2: in 3 mixed solvent of hexafluoroisopropanol and chloroform with 10 mg/ml, being necessary for permeability (T_{400}) of 400 nm wavelength light to be 95%/cm or greater, is preferably 97%/cm or greater.

Furthermore, this permeability (T_{400}) with permeability of 420 nm wavelength light (T_{420}) with it is necessary for difference (ΔT) to be 3%/cm or less.

[0019]

T_{400} and the ΔT in this invention precipitated particle, catalyst residue, foreign matter or other disturbance, in polyethylene naphthalate polymer furthermore have an influence on thermal degradation etc when polymerizing.

T_{400} が 95%/cm 未満、あるいは ΔT が 3%/cm を超えてしまう場合、ボトル成形に使用した際、フロー延伸時に白化を生じる上、色相も黄味が強く好ましくないものとなる。

[0020]

本発明のポリエチレンナフタレートは、優れた透明性、色相、熱安定性をもち、更に高いガスバリアー特性を有しているため、ジュース、清涼飲料、炭酸飲料などのボトル容器素材として非常に有用である。

[0021]

尚、本発明のポリエチレンナフタレートを用いたボトル成形は、その成形法によって制限される事はなく、例えば「インジェクションブロー、ダイレクトブロー、二軸配向ブローなど通常 PET で用いられている方法が利用出来る。

但し、成形したボトルのヘーズが高いと、(透明性に欠け商品価値がなく、特にヘーズ(曇り度)として、1.5%以下のものが強く望まれている。)

[0022]

[実施例]

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない範囲で実施例に限定されるものではない。

尚、実施例での「部」は重量部を意味する。

また実施例での各特性値の測定は下記の方法による。

・固有粘度[η]

フェノール/テトラクロロエタン(成分比:3/2)溶媒を用い、35 deg C で測定した溶液粘度から算出する。

・400nm および 420nm 波長光の透過光強度(T_{400} 、 T_{420})

ポリエチレンナフタレートポリマー0.25g をヘキサフルオロイソプロパノールとクロロホルムとの2:3混合溶媒に溶解させ、25ml 溶液に調製後(10mg/ml)、島津製作所製自記分光光度計 UV-3101PC により 400nm および 420nm 波長光の透過度(T_{400} および T_{420} 、単位=%/cm)を測定する。

when polymerizing largely.

When T_{400} under, or the ΔT of 95% /cm exceeds 3% /cm, when using for bottle molding, in addition to causing whitening at time of flow drawing, hue it becomes something where yellowing is not desirable strongly.

[0020]

polyethylene naphthalate of this invention because furthermore it has possessed high gas barrier characteristic with transparency, hue, thermal stability which is superior, is useful in unusual as the juice, cooled beverage, carbonated beverage or other bottle container material.

[0021]

Furthermore as for bottle molding which uses polyethylene naphthalate of this invention, as for being restricted with molding method it is not, for example *injection blowing, direct blowing, biaxial orientation blowing etc it can utilize method which usually is used with PET.

However, when haze of bottle which formed is high, (It becomes insufficient in transparency and there is not a commercial value, those of 1.5% or less are strongly desired especially haze (haze) as.)

[0022]

[Working Example (s)]

Below, listing Working Example, furthermore you explain this invention concretely, but this invention is not something which in range which does not exceed gist is limited in Working Example.

Furthermore "part" with Working Example means parts by weight.

In addition as for measurement of each property value with Working Example with below-mentioned method.

* inherent viscosity [η]

Making use of phenol /tetrachloroethane (component ratio :3/2) solvent, it calculates from solution viscosity which was measured with 35 deg C.

* transmitted light intensity of 400 nm and 420 nm wavelength light (T_{400} , T_{420})

Melting polyethylene naphthalate polymer 0.25g 2: in 3 mixed solvent of hexafluoroisopropanol and chloroform, after manufacturing it measures permeability (T_{400} and T_{420} , unit =%/cm) of 400 nm and 420 nm wavelength light in 25 ml solution (10 mg/ml), Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747) make due to autorecording spectrophotometer UV-3101PC.

・熱安定性

プレフォーム成形前後のポリマーの固有粘度より下記式を用いて熱劣化指数を求め、ポリマーの熱安定性評価を行う。

$$\text{熱劣化指数} = ([\eta_0] / [\eta_x]) - 1$$

ただし、 $[\eta_0]$: プリフォーム作成前のポリマーの固有粘度

$[\eta_x]$: 成形プリフォームの固有粘度

* thermal stability

It seeks thermal degradation exponent making use of below-mentioned formula from the inherent viscosity of polymer of preform formation front and back, appraises the polymer thermal stability .

$$\text{thermal degradation exponent} = ([\eta_0] / [\eta_x]) - 1$$

However, inherent viscosity of polymer before $[\eta_0]$: preform drawing up

$[\eta_x]$: inherent viscosity of formation preform

判定基準: 熱劣化指数 ≤ 0.05 $0.05 < \text{〃} \leq 0.10$	熱安定性 ○ " △
criteria : thermal degradation exponent * 0.05 0.05	thermal stability * ditto *
$0.10 < \text{〃}$	" X
$0.10 < \text{ditto}$	ditto X

・Cal(色相)

ポリマーペレットを 160 deg C において 90 分間乾燥機中で熱処理し、結晶化させた後、カラーマシン社製 CM-7500 型カラーマシンで測定する。

・ボトルヘーズ: ポリマーを 160 deg C で 7 時間乾燥した後、名機製作所製の射出成形機ダイナメルター M-100DM を用い、シリンダー温度 300 deg C 50g のプリフォームを成形し、これをブロー延伸して、内容積 1.5 リットル、胴部肉厚 0.2mm のボトルとした。

この直胴部を切り取り、ヘーズメーター(日本電色工業モデル 1001DP)を用いヘーズを測定する。

* cal (hue)

thermal processing it does in 90 min dryer polymer pellet in 160 deg C, after crystallization, measures with Color Machine Co. make CM*7500 type collar machine .

* preform of cylinder temperature 300deg C 50g it formed bottle haze : polymer 7 hours after drying, Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) make making use of injection molding machine Dynamelter M*100DM with 160 deg C, blowing drew this, made bottle of internal volume 1.5liter , shank part thickness 0.2mm .

this straight trunk part is cut off, haze is measured making use of haze meter (Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708) model 1001DP).

【0023】

【実施例 1】2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル 100 部とエチレングリコール 60 部とを、エステル交換触媒として酢酸マンガ 4 水塩 0.03 部(1.23 モル)を使用して、常法に従ってエステル交換反応させた後、トリメチルフォスフェート 0.023 部(1.64 モル)を添加し、実質的にエステル交換反応を終了させた。

【0024】

次に酢酸アンチモン 0.049 部(1.64 モル)を添加した後、引続き高温高真空下で常法通り重縮合反応を行ない、その後、常法によって大量の流水中に抽出しストランド型のチップを得た。

【0023】

Using manganese acetate tetrahydrate 0.03 section (1.23 mole) with [Working Example 1] dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate ester 100 parts and ethyleneglycol 60 section, as ester exchange catalyst , following to conventional method , after transesterification , it added trimethyl phosphate 0.023 section (1.64 mole) , ended transesterification substantially.

【0024】

After adding antimony acetate 0.049 section (1.64 mole) next, according to conventional method the condensation polymerization was done continuously under high temperature high vacuum , after that, with the conventional method chip of extract strand type was acquired in running

これら得られたポリマーは目標とすべく $[\eta]$ 0.60であり、その時の重合反応時間は110分間であった。

【0025】

[実施例 2~7、比較例 1~6]酢酸マグネシウム 4水塩、トリメチルフォスフェート及び酢酸アンチモン又は、三酸化アンチモンの量、比率などを表1に示す様に変更する以外は、基本的に実施例1と同様にして行った。

【0026】

また、これらの得られたポリマーの品質及び各評価結果についても合せて、表1に示した。

【0027】

【表 1】

water of the large scale .

These as for polymer which is acquired in order that it makes the goal , $[\eta]$ with 0.60, polymerization reaction time of that time was 110 min .

[0025]

As [Working Example 2~7, Comparative Example 1~6] magnesium acetate tetrahydrate , trimethyl phosphate and shown antimony acetate or antimony trioxide quantity and the ratio etc in Table 1 , other than modifying, it did in basic insame way as Working Example 1.

[0026]

In addition, concerning quality of polymer which these acquire andresult of each appraisal together, it showed in Table 1 .

[0027]

[Table 1]

	触媒量 (モル) ^{*)}			触媒比率 Mn/P	重合時間 (分)	[η]	col l./b	T ₁₀₀ %	ΔT %	熱安定性	ボトルヘーズ (%)
	Mn	P	Sb								
実施例1	1.23	1.64	Sb(oAc) ₃	0.75	110	0.60	70/3.0	97.8	1.8	○	0.9
2	0.80	1.07	"	"	120	"	71/3.2	98.0	1.5	○	0.8
3	1.60	2.13	"	"	110	"	71/3.3	97.2	2.0	○	1.1
4	1.23	1.12	"	1.10	115	"	70/2.5	96.5	2.1	○	1.2
5	"	1.64	"	0.75	105	"	68/2.8	96.0	2.3	○	1.3
6	"	"	Sb ₂ O ₃	"	110	"	68/3.8	"	2.0	○	1.2
7	"	1.89	"	0.65	125	"	67/3.9	95.7	2.1	○	1.3
比較例1	1.84	2.46	Sb(oAc) ₃	0.75	110 (打切り)	0.60	68/4.0	94.8	3.1	△	1.7
2	0.65	0.87	"	"	180	0.50	65/4.5	93.1	1.7	○	成形不良
3	1.23	2.50	"	0.49	120	0.60	68/2.9	92.0	1.5	×	2.0
4	"	0.82	"	1.50	115	"	69/4.8	96.5	3.7	×	1.6
5	"	1.64	"	0.75	95 (打切り)	"	63/2.9	92.8	3.6	△	1.9
6	"	"	Sb ₂ O ₃	"	180	0.57	72/4.1	97.0	2.4	○	2.1

*) 酸成分 10⁶ g 当りのモル数

【0028】

これらの結果より、触媒量が少なすぎると反応性が悪く、生産性に問題を生じ[比較例 2,6]、逆に、多すぎたり[比較例 1,5]、Mn/P 比率が適正でなかったりすると[比較例 3,4]、色相(透過度)の悪化や成形時のボトル白化現象を生じる事が明かとなった。

【0029】

【発明の効果】

本発明のポリエチレンナフタレートは、熱安定性、色相、透明性にすぐれ、ボトル形成時の白化(曇り)もなく、商品価値の高いボトル成形品を得る事が出来る。

[0028]

When these results compared to, catalyst amount is too little, reactivity became bad, problem is caused in productivity and [Comparative Example 2, 6], unless conversely, it is too multi, [Comparative Example 1, 5], Mn /Pratio is proper , [Comparative Example 3, 4], causing bottle whitening phenomenon when deteriorating and formation of hue (permeability) with clear.

[0029]

[Effects of the Invention]

polyethylene naphthalate of this invention is superior in thermal stability , hue , transparency , can obtain molded bottle where commercial value is high whitening (cloud) at time of bottle formation without.